

PCT WELTOORGANISATION
Internationale Anmeldung Veröf.
Internationale Zusammenarbeit



WO 9602323A1

| | | | | |
|--|--|---|---|----------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : | | A1 | Veröffentlichungsdatum: | 1. Februar 1996 (01.02.96) |
| B01J 29/04, C07D 301/12 | | | | |
| (21) Internationales Aktenzeichen: | | PCT/EP95/02651 | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: | | 7. Juli 1995 (07.07.95) | (81) Bestimmungstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: | | P 44 25 672.8 20. Juli 1994 (20.07.94) DE | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | | |
| (72) Erfinder; und | | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). LINGELBACH, Peter [DE/DE]; Kanalstrasse 81, D-67063 Ludwigshafen (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viermheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). ELLER, Karsten [DE/DE]; Deutsche Strasse 19, D-67059 Ludwigshafen (DE). KOHL, Veronika [DE/DE]; Berliner Alle 18, D-64295 Darmstadt (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Gölleheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). FISCHER, Martin [DE/DE]; Elbinger Weg 1, D-67071 Ludwigshafen (DE). | | | | |
| (54) Title: OXIDATION CATALYST, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND OXIDATION PROCESS USING SAID OXIDATION CATALYST | | | | |
| (54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND OXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONSKATALYSATORS | | | | |
| (57) Abstract | | | | |
| <p>The invention concerns a titanium or vanadium silicalite-based oxidation catalyst having a zeolite structure and containing between 0.01 and 20 wt % of one or a plurality of platinum metals from the group comprising ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. The invention is characterized in that the platinum metals are each present in at least two different bond energy states and preferably do not contain any metal-to-metal bonds.</p> | | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | | |
| <p>Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vorzugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.</p> | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Ostreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LJ | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt an Platinmetallen, ein Verfahren zu
10 seiner Herstellung sowie verschiedene Oxidationsverfahren unter Verwendung dieses Oxidationskatalysators.

Platinmetallhaltige Titansilikalite sind als Oxidationskatalysatoren bekannt. So wird in der Literaturstelle J.Chem. Soc.,
15 Chem.Commun., 1992, S. 1446-1447 (1) die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikaliten beschrieben. Die JP-OS 92/352771 (2) betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikat-Katalysators.

20
Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Oxidationskatalysatoren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck geeignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer
25 sind auch noch oft verbessерungsbedürftige Parameter.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen universell verwendbaren, einfach herzustellenden und effizient wirkenden Oxidationskatalysator bereitzustellen, der die Nachteile des
30 Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde ein Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus
35 der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gefunden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.

40 Im Sinne der Erfindung ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Oxidationskatalysator vor seinem Einsatz die Platinmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthält. Die verschiedenen Bindungsenergiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform
45

2

liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen
5 kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0 und +1, 0 und +2, 0 und +3 oder 0 und +4 sein. Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5:95 bis 95:5, insbesondere 10:90 bis 90:10 vor.

10 Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe 0, +1 und +2 oder 0, +2 und +3 oder 0, +2 und +4 oder 0, +1 und +3 oder 0, +1 und +4 oder 0, +3 und +4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von
15 (0,05-20):(0,05-20):1, insbesondere (0,1-10):(0,1-10):1 vor.

Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, +1, +2 und +3 oder 0, +1, +2 und +4 oder 0, +2, +3 und +4 oder 0, +1, +3 und +4 oder 0, +1, +2, +3 und +4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

Unter den Platinmetallen wird Palladium bevorzugt. In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform liegt das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.

Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie
30 (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von drei Palladiumspecies die entsprechenden Werte für die Energien des Pd-3d_{5/2}-Zustandes bei 335,0-335,4 eV, 336-336,6 eV und 337,1-337,9 eV, was formell den Oxidationsstufen Pd⁰, Pd¹⁺ und Pd²⁺ entspricht.

35 Bei den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysatoren ist es besonders vorteilhaft, die Platinmetalle derart aufzubringen, daß keine Metall-Metall-Bindungen wirksam werden und Metall-Zeolith-Bindungen überwiegen. Insbesondere aus Untersuchungen der Röntgenfeinstruktur (EXAFS) geht hervor, daß es beim Vorliegen von Palladium wesentlich ist, daß nahezu ausschließlich Palladium-Sauerstoff-Bindungsabstände von $2,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ auftreten und Palladium-Palladium-Abstände wie bei ausgedehntem Palladium-Metall oder Palladium-Agglomeraten von $2,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$ sowie Palladium-Palladium-Abstände von $3,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$ wie in Palladium(II)-oxid vermieden werden.

3

Die Basis für den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator bilden bekannte Titan- oder Vanadiumsilikalte mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, Ferrierit oder β -Zeolith.

10

Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Silikalits teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Der Gehalt an den genannten Platinmetallen im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

Außer mit den genannten Platinmetallen kann der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

30 Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikalten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle hergestellt, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man im Anschluß an 35 die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.

Sc kann das Aufbringen der Platinmetalle beispielsweise durch 40 Imprägnieren mit einer Platinmetallsalzlösung, insbesondere in der Oxidationsstufe +2 bis +4, aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 55°C, erfolgen. Als Salze können dabei z.B. die entsprechenden Chloride, Acetate oder deren Tetra-45 min-Komplexe eingesetzt werden, im Fall von Palladium sollen hier Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-acetat und der Palladium(II)-tetraminchloro-Komplex genannt werden. Hierbei ist

die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-% an Platinmetall erzielt werden.

- 5 Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Platinmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.
- 10 Auch das Aufbringen in Form von entsprechenden Carbonylkomplexen der Platinmetalle ist möglich. Hierbei arbeitet man zweckmäßigerweise in der Gasphase unter erhöhtem Druck oder imprägniert mit diesen Carbonylkomplexen in überkritischen Lösungsmitteln wie CO₂.
- 15 Nach gegebenenfalls erforderlicher Trocknung und/oder gegebenenfalls einem Brennschritt der so erhaltenen Katalysatorvorstufe wird die Verteilung der Bindungsenergiezustände vorzugsweise durch partielle Reduktion vorliegender höherer Oxidationsstufen der Platinmetalle, insbesondere durch Hydrierung in einer Wasser-
20 stoffatmosphäre, eingestellt. Liegen die Platinmetalle bereits in der Oxidationsstufe 0 vor, so beim Aufbringen als Carbonylkomplexe, muß partiell oxidiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße
25 Oxidationskatalysator mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere 25 bis
30 100°C, vor allem 30 bis 70°C, durchführt.

Wird bei dieser partiellen Reduktion durch Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre die Temperatur zu hoch gewählt, liegen die Platinmetalle nahezu ausschließlich in der Oxidationsstufe 0,
35 d.h. als Metalle, und in Form größerer Agglomerate vor, was im mikroskopischen Bild am Auftreten von Metall-Clustern mit Größen über 1,0 nm erkennbar ist.

Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikale mit Zeolith-
40 Struktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolith-Struktur, werden in der Regel hergestellt, indem man eine Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadiumquelle und Siliciumdioxid in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonen-Ver-
45 bindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Mineralisatoren kristallisiert. Als organische stickstoffhaltige

5

Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

5 Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadumsilikalite muß eine Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) <100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.

10

Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadumsilikalits erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140-190°C, insbesondere 160-180°C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines

15 Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und einen hohen pH-Wert von 12-14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich ver- ringert werden.

20 Vor Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis 0,5 µm, insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2 µm im mittleren Partikeldurchmesser.

Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadumsilikalit
25 nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei 100-120°C getrocknet werden.

Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer
30 thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte <550°C begrenzen.

35 Zur Modifizierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators können außer den schon genannten Zusätzen von Platinmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung,
40 beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemische Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigen Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei
45 550 cm⁻¹ und bei 960 cm⁻¹ treten signifikante Banden auf, die das

6

Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator kann bei einer Reihe 5 vor Oxidationsreaktionen mit guter Wirkung eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind hier die Epoxidierung von Olefinen und die Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren 10 zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

15 Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Festbettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als 25 Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber 30 den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das 35 Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich H₂:O₂ = 1:10 bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:2,5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt in der Regel bei 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:1,7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren 40 werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppel-

bindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Öl fin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, 10 Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für 20 die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung 25 heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators durchführt.

Wie bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung kann man auch hier in flüssiger Phase in Suspensionsfahrweise oder in der Gasphase oder 30 in überkritischer Phase mit einer Festbettanordnung arbeiten. Bezüglich der Temperatur und mitzuverwendender Lösungsmittel gilt ebenfalls das dort Gesagte. Der Druck kann in einem trägergashaltigen System bis zu 100 bar betragen. Das molare Verhältnis von $H_2:O_2$ liegt üblicherweise bei 1:15 bis 1:1, insbesondere 1:10 35 bis 1:1.

Eine Regenerierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abbrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650°C und nachfolgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden.

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann auch mittels einer

mineralsauren Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

Beispiel 1

10 Dieses Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikats.

Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb 15 von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C 20 bis 100°C wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweise leicht opaque Sol in einen 2,5 l-fassenden Röhrautoklaven. Mit einer Heizrate von 3°C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf 25 eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter 30 Luft bei 500°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von <0,01 Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes SiO₂ gerechnet) betrug 97 %. Die Kristallitgröße lag bei ca. 0,1 - 0,15 µm und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei 960 cm⁻¹ und 550 cm⁻¹.

40 Beispiel 2

Zur Imprägnierung mit Palladium wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)-chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine fleischfarbene 45 Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikats aus Beispiel 1 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vor-

9

bereiteten Pd-Tetraminchloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 90 - 100°C unter Vakuum (5 mbar) eingedampft. Das weiße Produkt 5 wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Labordrehrohrofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge in der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 Min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gas-10 mischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe und zeigte mittels transmissionselektronenmikroskopischer (TEM)-Analyse keine 15 metallischen Palladium-Cluster mit Größen über 1,0 nm. Der Palladiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,49 Gew.-% bestimmt. Mittels XPS fand man die drei vorn genannten Bindungsenergiezustände des Pd-3d_{5/2}-Photoelektrons (formell entsprechend den Oxidationsstufen +2, +1 und 0).

20 EXAFS-Messungen an dieser Probe zeigten ein Signal für Pd-O- oder Pd-N-Bindungsabstände von 2,02 ± 0,02 Å. Pd-Pd-Bindungsabstände von 2,74 ± 0,02 Å oder 3,04 ± 0,02 Å wurden nicht beobachtet.

25 Beispiel 3

Mit dem Katalysator aus Beispiel 2 wurde in einer Druck-Apparatur unter Explosionsschutz die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid in Suspensionsfahrweise bei 25 - 30°C 30 untersucht.

Dazu wurden in den Druckreaktor 0,1 g Katalysator in 10 ml tert. Butanol als Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 l/min Wasserstoff für die Dauer von 30 min behandelt. Danach 35 wurden auf den Reaktor 40 bar Stickstoff aufgepreßt und druckgeregelt 10 ml/min Wasserstoff sowie 100 ml/min Sauerstoff für die Dauer von 4,5 Stunden eindosiert. Aus der Gesamtmenge von 0,132 Mol Wasserstoff und 1,32 Mol Sauerstoff wurden nach Entspannen im Reaktionsaustrag 0,281 Gew.-% Wasserstoffperoxid 40 mittels Jodometrie titrimetisch nachgewiesen.

Bei der Wiederholung des Versuches in deionisiertem Wasser als Lösungsmittel entstanden aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff insgesamt 0,196 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

10

Wurde Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, bildete sich aus 0,129 Mol Wasserstoff und 1,29 Mol Sauerstoff, 0,382 Gew.-% Wasserstoffperoxid im Reaktionsaustrag.

5 Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit tert.-Butanol als **10** Lösungsmittel.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml tert.-Butanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Minuten mit 0,45 l/h Wasserstoff **15** begast. Bei 45°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/h Propen, 0,45 l/h Wasserstoff, 0,45 l/h Sauerstoff und 1,5 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 5 Stunden einen **20** Umsatz an Propen von 0,6 % mit einer Selektivität zu Propan von 90,4 % und zu Propylenoxid von 9,4 %.

Beispiel 5

25 Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel.

30 In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml Methanol als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 22°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/l Propen, 0,9 l/h Wasserstoff, 0,9 l/h Sauerstoff und 3 l/h **35** Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 17 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit einer Selektivität zu Propan von 94,7 % und zu Propylenoxid von 5,2 %.

40**Beispiel 6**

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach **45** Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Wasser als Lösungsmittel.

11

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml deionisiertem Wasser als Lösungsmittel 1 g Katalysator aus Beispiel 2 unter Rühren suspendiert und für die Dauer von 30 Min mit Wasserstoff 0,45 l/h begast. Bei 50°C und einem Druck von 1 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 4 ml/l Propen, 0,90 l/h Wasserstoff, 0,90 l/h Sauerstoff und 3 l/h Stickstoff eingeleitet.

Aus gaschromatographischer Analyse fand man nach 3 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,4 % mit einer Selektivität zu Propan von 5,9 % und zu Propylenoxid von 94,0 %, nach 5 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,8 % mit Selektivität zu Propylenoxid von 92,3 % und nach 20 Stunden einen Umsatz an Propen von 1,1 % mit Selektivität zum Propylenoxid von 91,1 %.

15**20****25****30****35****40****45**

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.
5
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% Palladium, dadurch gekennzeichnet, daß das Palladium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegt.
15
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold.
20
4. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01:1 bis 0,1:1.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen, Chelatkomplexen oder Carbonylkomplexen der Platinmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Platinmetalle einstellt.
30
6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators nach Anspruch 5 durch Imprägnieren mit Salzlösungen der Platinmetalle in der Oxidationsstufe +2 bis +4 und anschließende Hydrierung des getrockneten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C durchführt.
35
- 40 7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 umsetzt.
45

13

8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.

5 9. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7 oder 8.

10. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Um-

10 setzung heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.

15

20

25

30

35

40

45

14

Oxidationskatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und
Oxidationsverfahren unter Verwendung des Oxidationskatalysators

5 Zusammenfassung

Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsili-
kaliten mit Zeolith-Struktur und einem Gehalt von 0,01 bis
20 Gew.-% an einem oder mehreren Platinmetallen aus der Gruppe
10 Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, da-
durch gekennzeichnet, daß die Platinmetalle jeweils in mindestens
zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen und vor-
zugsweise keine Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

15**20****25****30****35****40****45**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/02651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01J29/04 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP,A,0 469 662 (ENIRICERCHE SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5 February 1992 see claims 1,3-5 | 1,2,4 |
| Y | --- | 7-10 |
| A | EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26 July 1989 | --- |
| A | EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9 August 1989 | --- |
| A | WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21 May 1987 | --- |
| A | EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13 August 1986 | --- |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 1995

Date of mailing of the international search report

29.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.

PCT/EP 95/02651

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | EP,A,0 230 949 (ENIRICERCHE SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5 August 1987 see example 3 ----- | 7-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 95/02651

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| EP-A-0469662 | 05-02-92 | IT-B- | 1243772 | 28-06-94 |
| | | AT-T- | 128111 | 15-10-95 |
| | | DE-D- | 69113163 | 26-10-95 |
| | | JP-A- | 4288029 | 13-10-92 |
| | | US-A- | 5409876 | 25-04-95 |
| | | US-A- | 5235111 | 10-08-93 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP-A-0325053 | 26-07-89 | US-A- | 4827068 | 02-05-89 |
| | | AU-B- | 2746288 | 29-06-89 |
| | | JP-A- | 2006323 | 10-01-90 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP-A-0326759 | 09-08-89 | US-A- | 4828812 | 09-05-89 |
| | | AU-B- | 2741088 | 29-06-89 |
| | | JP-A- | 2004455 | 09-01-90 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| WO-A-8702910 | 21-05-87 | US-A- | 4711869 | 08-12-87 |
| | | CA-A- | 1279633 | 29-01-91 |
| | | EP-A, B | 0246272 | 25-11-87 |
| | | JP-C- | 1834226 | 29-03-94 |
| | | JP-A- | 62114656 | 26-05-87 |
| | | US-A- | 4814531 | 21-03-89 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP-A-0190609 | 13-08-86 | CA-A- | 1265810 | 13-02-90 |
| | | JP-A- | 61183275 | 15-08-86 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| EP-A-0230949 | 05-08-87 | DE-A- | 3780476 | 27-08-92 |
| | | JP-A- | 62185081 | 13-08-87 |
| | | US-A- | 4824976 | 25-04-89 |
| | | US-A- | 4937216 | 26-06-90 |
| ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02651

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J29/04 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X | EP,A,0 469 662 (ENIRICERCHE SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5.Februar 1992 siehe Ansprüche 1,3-5 | 1,2,4 |
| Y | --- | 7-10 |
| A | EP,A,0 325 053 (MOBIL OIL CORP) 26.Juli 1989 | --- |
| A | EP,A,0 326 759 (MOBIL OIL CORP) 9.August 1989 | --- |
| A | WO,A,87 02910 (USS ENG & CONSULT) 21.Mai 1987 | --- |
| A | EP,A,0 190 609 (ENICHEM SINTESI) 13.August 1986 | --- |
| | | -/- |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

| | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20.November 1995

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

29.11.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP,A,O 230 949 (ENIRICERCHE SPA ;ENICHEM SINTESI (IT)) 5.August 1987 siehe Beispiel 3 ----- | 7-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02651

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| EP-A-0469662 | 05-02-92 | IT-B- | 1243772 | 28-06-94 |
| | | AT-T- | 128111 | 15-10-95 |
| | | DE-D- | 69113163 | 26-10-95 |
| | | JP-A- | 4288029 | 13-10-92 |
| | | US-A- | 5409876 | 25-04-95 |
| | | US-A- | 5235111 | 10-08-93 |
| EP-A-0325053 | 26-07-89 | US-A- | 4827068 | 02-05-89 |
| | | AU-B- | 2746288 | 29-06-89 |
| | | JP-A- | 2006323 | 10-01-90 |
| EP-A-0326759 | 09-08-89 | US-A- | 4828812 | 09-05-89 |
| | | AU-B- | 2741088 | 29-06-89 |
| | | JP-A- | 2004455 | 09-01-90 |
| WO-A-8702910 | 21-05-87 | US-A- | 4711869 | 08-12-87 |
| | | CA-A- | 1279633 | 29-01-91 |
| | | EP-A, B | 0246272 | 25-11-87 |
| | | JP-C- | 1834226 | 29-03-94 |
| | | JP-A- | 62114656 | 26-05-87 |
| | | US-A- | 4814531 | 21-03-89 |
| EP-A-0190609 | 13-08-86 | CA-A- | 1265810 | 13-02-90 |
| | | JP-A- | 61183275 | 15-08-86 |
| EP-A-0230949 | 05-08-87 | DE-A- | 3780476 | 27-08-92 |
| | | JP-A- | 62185081 | 13-08-87 |
| | | US-A- | 4824976 | 25-04-89 |
| | | US-A- | 4937216 | 26-06-90 |